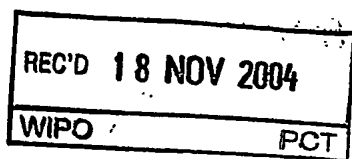


22. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 3 6 5 4 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 3 6 5 4 1 ]

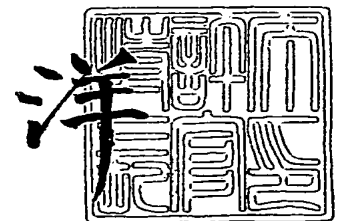
出 願 人  
Applicant(s): クミアイ化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PKMI03-004  
【提出日】 平成15年 9月26日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫殿  
【国際特許分類】 A01N 25/12  
A01N 25/08  
A01N 25/30

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会  
社内  
【氏名】 山下 早瀬

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会  
社内  
【氏名】 西山 清利

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号 クミアイ化学工業株式会  
社内  
【氏名】 大川 哲生

【特許出願人】  
【識別番号】 000000169  
【氏名又は名称】 クミアイ化学工業株式会社  
【代表者】 望月 信彦

【代理人】  
【識別番号】 100071825  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 阿形 明

【選任した代理人】  
【識別番号】 100095153  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 水口 崇敏

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033547  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

30分以内には水中で崩壊しない、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを含有し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度と水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質とを有することを特徴とする粒状農薬製剤。

## 【請求項 2】

酸性農薬活性成分が $pK_a$  2～7のものである請求項1記載の粒状農薬製剤。

## 【請求項 3】

カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである請求項1又は2記載の粒状農薬製剤。

## 【請求項 4】

酸性農薬活性成分が除草剤である請求項1、2又は3記載の粒状農薬製剤。

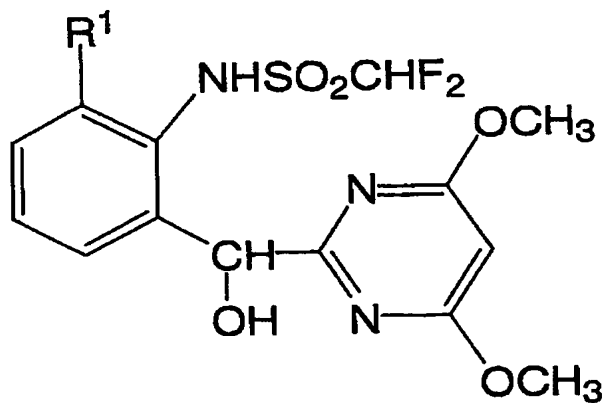
## 【請求項 5】

除草剤がスルホニルウレア系化合物である請求項4記載の粒状農薬製剤。

## 【請求項 6】

除草剤が一般式

## 【化 1】



(式中の $R^1$ は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)  
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩である請求項4記載の粒状農薬製剤。

## 【請求項 7】

30分以内には水中で崩壊しない、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する非崩壊型農薬粒状物と、放出制御を要しない少なくとも1種の農薬活性成分とを、界面活性剤、増量剤、必要に応じ用いられる補助成分とともに造粒処理に付し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度とし、水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊するように調製することを特徴とする粒状農薬製剤の製造方法。

## 【請求項 8】

造粒処理を、非崩壊型農薬粒状物の粒径又は粒長よりも大きな目開き径のスクリーンより押出し造粒することにより行う請求項7記載の製造方法。

## 【書類名】 明細書

## 【発明の名称】 粒状農薬製剤

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、長期間薬効を発揮させるとともに、薬害を軽減又は防止し、環境負荷を低減しうる粒状農薬製剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、農薬活性成分を含む粒状農薬製剤の薬害軽減や薬効持続を計るため、農薬活性成分の溶出を制御しうる製剤法が種々研究されてきた。例えば、パラフィンワックス、熱可塑性樹脂あるいは活性炭、粒状発泡体、粘土鉱物を組合せて配合し徐放化する方法などが提案されている（特許文献1～3参照）。

しかし、このような従来の徐放化方法は必ずしも効果的なものではなく粒状農薬製剤の調製法が煩雑であったり、農薬組成物の放出が不十分で、農薬活性成分の大半が有効利用されずに農薬組成物中にそのまま残存してしまうなどの問題があって、必要以上の農薬活性成分が環境中に放出されることとなり、結果的に環境に対する負担が大きくなるなどの問題があった。

## 【0003】

また、異なる有効成分の安定化を目的に、内核を調製したのち、内核とは異なる有効成分を被覆する粒状農薬製剤の製造方法も提案されているが（特許文献4参照）、徐放化が必要な農薬活性成分と農薬製剤からの放出を早めたい農薬活性成分とを同一農薬製剤内で制御する技術は未だ確立されていない。

## 【0004】

【特許文献1】 特開昭63-35504号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献2】 特開昭63-45201号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献3】 特開平2-288803号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献4】 特開平9-315903号公報（特許請求の範囲その他）

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、このような事情の下、従来の粒状農薬製剤に伴う問題点を克服し、簡便な方法で調製することができ、且つ配合される農薬活性成分に必要とされる最適な放出制御をするとともに、環境負荷を低減し、農薬活性成分により引き起こされる薬害を軽減し、安定した薬効を示す粒状農薬製剤を提供することを課題とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、粒状農薬製剤について鋭意研究した結果、その組成を、酸性農薬活性成分にカチオン界面活性剤と塩基性物質を配合した非崩壊型農薬粒状物と農薬活性成分とを含有し、さらに粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度と水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質とを有するものとするにより、前記の課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

## 【0007】

すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

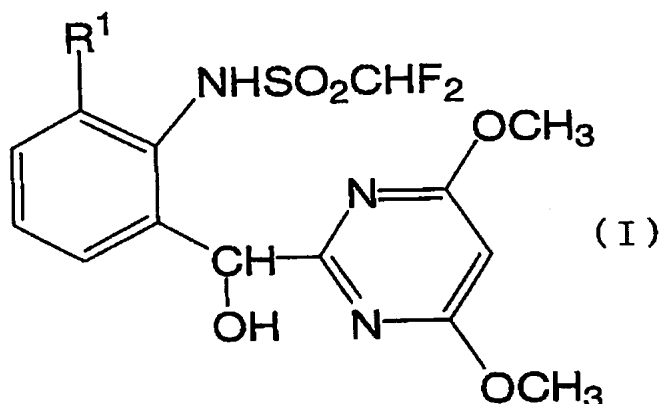
(1) 30分以内には水中で崩壊しない、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを含有し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度と水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質とを有することを特徴とする粒状農薬製剤。

(2) 酸性農薬活性成分がpKa2～7のものである前記(1)記載の粒状農薬製剤。

(3) カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである前記

- (1) 又は (2) 記載の粒状農薬製剤。  
 (4) 酸性農薬活性成分が除草剤である前記 (1)、(2) 又は (3) 記載の粒状農薬製剤。  
 (5) 除草剤がスルホニルウレア系化合物である前記 (4) 記載の粒状農薬製剤。  
 (6) 除草剤が一般式 (I)

## 【化 1】



(式中の  $R^1$  は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)  
 で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩である前記 (4) 記載の粒状農薬製剤。

(7) 30分以内には水中で崩壊しない、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する非崩壊型農薬粒状物と、放出制御を要しない少なくとも1種の農薬活性成分とを、界面活性剤、増量剤、必要に応じ用いられる補助成分とともに造粒処理に付し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度とし、水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊するように調製することを特徴とする粒状農薬製剤の製造方法。

(8) 造粒処理を、非崩壊型農薬粒状物の粒径又は粒長よりも大きな目開き径のスクリーンより押出し造粒することにより行う前記 (7) 記載の製造方法。

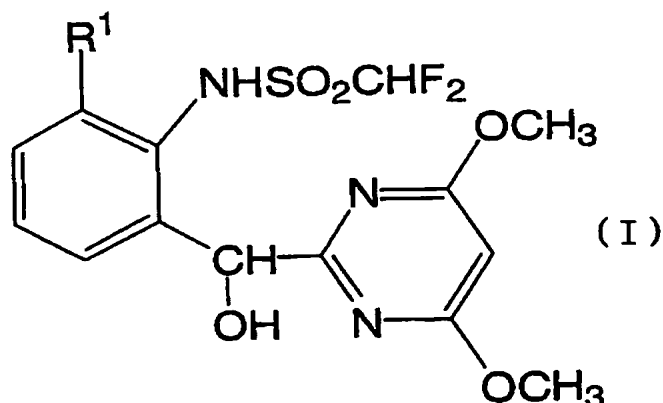
## 【0008】

本発明の粒状農薬製剤に用いられる酸性農薬活性成分及び農薬活性成分については特に制限されないが、通常、除草剤、植物成長調整剤、殺菌剤、殺虫剤等であり、中でも酸性農薬活性成分としては  $pK_a$  2～7の範囲のものが好ましく、また、幾何異性体、光学異性体等も含まれる。

## 【0009】

除草剤としては特に制限されないが、酸性農薬活性成分としては  $pK_a$  2～7のものが好ましく、特にスルホニルウレア系化合物や、一般式 (I)

## 【化 2】



(式中の  $R^1$  は水素原子、アルキル基又はアルコキシアリル基である)  
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩からなるものが特に好ましい。

#### 【0010】

スルホニルウレア系化合物の例としては、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - [1 - メチル - 4 - (2 - メチル - 2 H - テトラゾール - 5 - イル) ピラゾール - 5 - イルスルホニル] 尿素 (アジメスルフロニル)、1 - (2 - クロロイミダゾ [1, 2 - a] ピリジン - 3 - イルスルホニル) - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (イマゾスルフロニル)、エチル = 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート (ピラゾスルフロニルエチル)、メチル =  $\alpha$  - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - O - トルアート (ペンスルフロニルメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (2 - エトキシフェノキシスルホニル) 尿素 (エトキシスルフロニル)、1 - [2 - (シクロプロピルカルボニル) アニリノスルホニル] - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) 尿素 (シクロスルファムロン)、1 - (4, 6 - ジメトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 3 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) フェニルスルホニル] 尿素 (シノスルフロニル)、メチル = 3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 2 - テノアート (チフェンスルフロニルメチル)、2 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - N, N - ジメチルニコチンアミド (ニコスルフロニル)、メチル = 3 - クロロ - 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート (ハロスルフロニルメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルスルホニル) 尿素 (フラザスルフロニル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - エチルスルホニル - 2 - ピリジルスルホニル) 尿素 (リムスルフロニル) などが挙げられる。

#### 【0011】

また、ジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩の例としては、特開 2000 - 44546 号公報に記載されている化合物、例えば 2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - 6 - メトキシメチル - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) ヒドロキシメチル] - 6 - エチル - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリドなどが挙げられる。

#### 【0012】

その他の除草剤の例としては、2 - メチル - 4 - クロロフェノキシチオ酢酸 - S - エチル (フェノチオール)、 $\alpha$  - (2 - ナフトキシ) プロピオンアニリド (ナプロアニリド)、5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) - 2 - ニトロ安息香酸メチル (ピフェノックス)、S - (4 - クロロベンジル) - N, N - ジエチルチオカルバマート (ベンチオカーブ)、S - ベンジル = 1, 2 - ジメチルプロピル (エチル) チオカルバマート (エスプロカルブ)、S - エチルヘキサヒドロ - 1 H - アゼピン - 1 - カルボチオエート (モリネート)、S - 1 - メチル - 1 - フェニルエチル = ピペリジン - 1 - カルボチオエート (ジメピペレート)、O - 3 - tert - ブチルフェニル = 6 - メトキシ - 2 - ピリジル (メチル) チオカルバマート (ピリブチカルブ)、2 - クロロ - 2', 6' - ジエチル - N - (ブトキシメチル) アセトアニリド (ブタクロール)、2 - クロロ - 2', 6' - ジエチル - N - (2 - プロポキシエチル) アセトアニリド (プレチラクロール)、(RS) - 2 - プロモ - N - ( $\alpha$ ,  $\alpha$  - ジメチルベンジル) - 3, 3 - ジメチルブチルアミド (プロモブチド)、2 - ベンゾチアゾール - 2 - イルオキシ - N - メチルアセトアニリド (メフェナセツト)、1 - ( $\alpha$ ,  $\alpha$  - ジメチルベンジル) - 3 - (パラ - トリル) 尿素 (ダイムロン)、2 - メチルチオ - 4, 6 - ビス (エチルアミノ) - s - トリアジン (シメトリン)、2 -

メチルチオ - 4, 6 - ビス (イソプロピルアミノ) - s - トリアジン (プロメトリン)、  
 2 - メチルチオ - 4 - エチルアミノ - 6 - (1, 2 - ジメチルプロピルアミノ) - s - ト  
 リアジン (ジメタメトリン)、2, 4 - ジクロロフェニル - 3' - メトキシ - 4' - ニト  
 ロフェニルエーテル (クロメトキシニル)、5 - tert - ブチル - 3 - (2, 4 - ジク  
 ロロ - 5 - イソプロポキシフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 (3H) - オ  
 ン (オキサジアゾン)、4 - (2, 4 - ジクロロベンゾイル) - 1, 3 - ジメチル - 5 -  
 ピラゾリル - p - トルエンスルホナート (ピラゾレート)、2 - [4 - (2, 4 - ジク  
 ロロベンゾイル) - 1, 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ] アセトフェノン (ピラ  
 ゴキシフェン)、(RS) - 2 - (2, 4 - ジクロロ - m - トリルオキシ) プロピオンア  
 ニリド (クロメプロップ)、2 - [4 - [2, 4 - ジクロロ - m - トルオイル] - 1, 3  
 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ] - 4' - メチルアセトフェノン (ベンゾフェナ  
 ップ)、S, S' - ジメチル = 2 - ジフルオロメチル - 4 - イソブチル - 6 - トリフルオ  
 ロメチルピリジン - 3, 5 - ジカルボチオアート (ジチオピル)、2 - クロロ - N - (3  
 - メトキシ - 2 - テニル) - 2', 6' - ジメチルアセトアニリド (テニルクロール)、  
 ブチル = (R) - 2 - [4 - (4 - シアノ - 2 - フルオロフェノキシ) フェノキシ] プロ  
 ピオナート (シハロホップブチル)、3 - [1 - (3, 5 - ジクロロフェニル) - 1 - メ  
 チルエチル] - 2, 3 - ジヒドロ - 6 - メチル - 5 - フェニル - 4H - 1, 3 - オキサジ  
 ン - 4 - オン (オキサジクロメホン)、3 - (4 - クロロ - 5 - シクロペンチルオキシ -  
 2 - フルオロフェニル) - 5 - イソプロピリデン - 1, 3 - オキサゾリジン - 2, 4 - ジ  
 オン (ペントキサゾン)、1 - (ジエチルカルバモイル) - 3 - (2, 4, 6 - トリメチ  
 ルフェニルスルホニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (カフェンストロール)、メチル =  
 2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) オキシ] - 6 - [(E) - 1 - (メ  
 トキシイミノ) エチル] ベンゾエート (ピリミノバックメチル) などが挙げられる。

#### 【0013】

植物成長調整剤としては、特に制限されないが、次のものが例示できる。

4' - クロロ - 2' - ( $\alpha$  - ヒドロキシベンジル) イソニコチンアニリド (イナベンフ  
 イド)、(2RS, 3RS) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4, 4 - ジメチル - 2 - (1H -  
 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル) ペンタン - 3 - オール (パクロブトラゾー  
 ル)、(E) - (S) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4, 4 - ジメチル - 2 - (1H -  
 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル) ペンタ - 1 - エン - 3 - オール (ウニコナゾール)  
 )、カルシウム = 3 - オキシド - 5 - オキソ - 4 - プロピオニルシクロヘキサ - 3 - エン  
 カルボキシラート (プロヘキサジオンカルシウム塩)、マレイン酸ヒドラジドコリン。

これらのうち酸性農薬活性成分としては  $pK_a$  2 ~ 7 のものが特に好適に用いられる。

#### 【0014】

殺菌剤としては、特に制限されないが、次のものが例示できる。

O, O - ジイソプロピル - S - ベンジルチオホスフェート (IBP)、3' - イソプロ  
 ポキシ - 2 - メチルベンズアニリド (メプロニル)、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$  - トリフルオロ - 3' -  
 イソプロポキシ - O - トルアニリド (フルトラニル)、3, 4, 5, 6 - テトラクロロ -  
 N - (2, 3 - ジクロロフェニル) フタルアミド酸 (テクロフタラム)、1 - (4 - クロ  
 ロベンジル) - 1 - シクロペンチル - 3 - フェニル尿素 (ペンシクロン)、6 - (3, 5  
 - ジクロロ - 4 - メチルフェニル) - 3 (2H) - ピリダジノン (ジクロメジン)、メチ  
 ル = N - (2 - メトキシアセチル) - N - (2, 6 - キシリル) - DL - アラニナート (メ  
 タラキシル)、(E) - 4 - クロロ -  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$  - トリフルオロ - N - (1 - イミダゾ  
 ール - 1 - イル - 2 - プロポキシエチリデン) - o - トルイジン (トリフルミゾール)、  
 カスガマイシン、バリダマイシン、3 - アリルオキシ - 1, 2 - ベンゾイソチアゾール -  
 1, 1 - ジオキシド (プロベナゾール)、ジイソプロピル - 1, 3 - ジチオラン - 2 - イ  
 リデン - マロネート (イソプロチオラン)、5 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾロ [3,  
 4 - b] ベンゾチアゾール (トリシクラゾール)、1, 2, 5, 6 - テトラヒドロピロロ  
 [3, 2, 1 - i j] キノリン - 4 - オン (ピロキロン)、5 - エチル - 5, 8 - ジヒド  
 ロ - 8 - オキソ [1, 3] ジオキソロ [4, 5 - g] キノリン - 7 - カルボン酸 (オキソ

リニック酸)、(Z)-2'-メチルアセトフェノン=4, 6-ジメチルピリミジン-2-イルヒドラゾン-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド(フェリムゾン)、3-(3, 5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド(イプロジオン)。

これらのうち酸性農薬活性成分としては $pK_a$  2~7のものが特に好適に用いられる。

#### 【0015】

殺虫剤としては特に制限されないが、次のものが例示できる。

O, O-ジメチル-O-(3-メチル-4-ニトロフェニル)チオホスフェート(MEP)、(2-イソプロピル-4-メチルピリミジル-6)-ジエチルチオホスフェート(ダイアジノン)、1-ナフチル-N-メチルカルバマート(NAC)、O, O-ジエチル-O-(3-オキソ-2-フェニル-2H-ピリダジン-6-イル)ホスホロチオエート(ピリダフェンチオン)、O, O-ジメチル-O-3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジルホスホロチオエート(クロルピリホスメチル)、ジメチルジカルベトキシエチルジチオホスフェート(マラソン)、O, O-ジメチル-S-(N-メチルカルバモイルメチル)ジチオホスフェート(ジメトエート)、O, O-ジプロピル-O-4-メチルチオフェニルホスフェート(プロパホス)、O, S-ジメチル-N-アセチルホスホロアミドチオエート(アセフェート)、エチルパラニトロフェニルチオノベンゼンホスホナート(EPN)、2-sec-ブチルフェニル-N-メチルカルバマート(BPMC)、2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル=N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバマート(カルボスルファン)、エチル=N-[2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチルベンゾフラン-7-イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ]-N-イソプロピル- $\beta$ -アラニナート(ベンフラカルブ)、(RS)- $\alpha$ -シアノ-3-フェノキシベンジル=(RS)-2, 2-ジクロロ-1-(4-エトキシフェニル)シクロプロパンカルボキシラート(シクロプロトリン)、2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジル=エーテル(エトフェンブロックス)、1, 3-ビス(カルバモイルチオ)-2-(N, N-ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩(カルタップ)、5-ジメチルアミノ-1, 2, 3-トリチアンシュウ酸塩(チオシクラム)、S, S'-2-ジメチルアミノトリメチレン=ジ(ベンゼンチオスルホナート)(ペンスルタップ)、2-tert-ブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニル-1, 3, 5, 6-テトラヒドロ-2H-1, 3, 5-チアジアジン-4-オン(プロフェジン)。

これらのうち酸性農薬活性成分としては $pK_a$  2~7のものが特に好適に用いられる。

#### 【0016】

上記所定 $pK_a$ の酸性農薬活性成分を用いる場合、該成分の $pK_a$ は、例えば丸善(株)昭和33年1月20日発行、実験化学講座5(熱的測定および平衡)p469~p474に記載されている方法等で測定される。

#### 【0017】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤については、特に制限されないが、好ましくはアミン塩系、ピリジニウム塩系、第四級アンモニウム塩系などのものが挙げられる。

#### 【0018】

アミン塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩などが挙げられる。

ピリジニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルピリジニウムクロライド、ミリスチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライドなどが挙げられる。

第四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、



ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ステアリルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレートなどが挙げられる。

カチオン界面活性剤として特に好適なものは、水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すもの、例えばジアルキルジメチルアンモニウムクロライドであって、そのアルキル部分がC8～C22であるもの、中でもジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどである。これらの界面活性剤は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0019】

本発明に用いられる塩基性物質は、特に制限されないが、好ましくは1質量%水溶液あるいは1質量%水懸濁液としたときに、pHが7.5以上、中でも9～12であるものが好ましい。このようなものとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、それを含む化合物や鉱物類などが挙げられ、さらに具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボン、塩基性の酸性白土などが挙げられる。これらの塩基性物質は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0020】

本発明の粒状農薬製剤には、必要に応じ農薬製剤に通常用いられる添加成分を含有させることができる。この添加成分としては、界面活性剤、増量剤、補助成分などが用いられる。

#### 【0021】

界面活性剤は特に制限されず、例えば、ポリオキシアルキレングリコール高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールフェニルエーテル、ソルビタンモノアルキレート、アセチレングリコール、ポリオキシエチレンアセチレングリコール等のノニオン界面活性剤、アルキルアリールスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルアリールリン酸塩、アルキルアリールリン酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩及びその縮合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩及びその縮合物、リグニンスルホン酸塩、アクリル酸-イタコン酸共重合体、メタクリル酸-イタコン酸共重合体、マレイン酸-スチレン共重合体、マレイン酸-イソブチレン共重合体、及びこれらのアルカリ金属塩等のポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリオキシアルキレンアリールフェニルエーテル硫酸エステル塩等のアニオン界面活性剤などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0022】

増量剤としては、鉱物質担体などの固体担体や、水溶性塩等が用いられ、具体的にはクレイ類、炭酸カルシウム、ベントナイト、タルク、珪藻土、酸性白土、けい砂、粒状炭酸カルシウム、粒状珪藻土、粒状酸性白土、ステアリン酸カルシウム、ホワイトカーボン、塩化カリウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、尿素、硫酸アンモニウム、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0023】

補助成分としては、例えば粒状組成物を調製する際の結合剤、具体的にはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、デキストリン、水溶性デンプン、キサンタンガム、グアーガム、蔗糖、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、平均分子量6000～20000のポリエチレングリコール、平均分子量10万～50

0万のポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。また、酸性農薬活性成分及びカチオン界面活性剤を溶解させて担体に吸着させる際に用いる有機溶剤、具体的には、アルキルナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチルピロリドン、多価アルコール、シリコンオイルなどが挙げられる。その他必要に応じ、崩壊助剤、安定剤、植物片等を用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0024】

本発明の粒状農薬製剤において、非崩壊型農薬粒状物の組成割合については、通常、酸性農薬活性成分0.1～30質量%、カチオン界面活性剤1～30%、塩基性物質0.5～95質量%の範囲で選ばれ、好ましくは非崩壊型農薬粒状物の1質量%水懸濁液のpHが通常5以上、好ましくは7以上、より好ましくは7.5～11.5となるように調整される。

また、本発明の粒状農薬製剤の組成割合については、通常、非崩壊型農薬粒状物5～90質量%、農薬活性成分0.1～30質量%、界面活性剤0.5～20%、増量剤5～95質量%、補助成分0.5～50質量%の範囲で選ばれ、さらに好ましくは1粒の比重が1以上で、速やかに水中に沈降させるに足るような範囲で選ばれる。

#### 【0025】

本発明の粒状農薬製剤は、それ自体が圃場での処理後、速やかに沈降し、水中で30分以内に崩壊し、それ自体に含有される、30分以内では崩壊しない非崩壊型農薬粒状物及び農薬活性成分を土壌表面で分散させ、非崩壊型農薬粒状物に含有される農薬活性成分の溶出を徐放化させ、徐放化を要しない農薬活性成分を土壌表面に分散させることで速やかに溶出させる放出制御農薬製剤であるが、配合される農薬活性成分に適した溶出性を、非崩壊型農薬粒状物を2種以上組み合わせて粒状農薬製剤に含有させることで設計することも可能である。

また、本発明は、この粒状農薬製剤と、カチオン界面活性剤も塩基性物質とともに有しない粒状農薬製剤とを1:9～9:1の質量比で混合してなる混合農薬製剤をも包含する。

#### 【0026】

本発明の粒状農薬製剤において、それ自体のサイズは、球状では通常、粒径0.3～3mm、好ましくは0.5～2mm、横長の形状では通常、短径0.6～3mm、好ましくは0.8～1.5mm、長径2～10mm、好ましくは2.5～8mmとするのがよく、この農薬製剤中に包含される非崩壊型農薬粒状物のサイズは、球状では通常、粒径0.01～2mm、好ましくは0.05～1mm、横長の形状では通常、短径0.1～1.5mm、好ましくは0.3～1mm、長径0.6～5mm、好ましくは1～3mmとするのがよい。

#### 【0027】

本発明の粒状農薬製剤及び該製剤中に含有される非崩壊型農薬粒状物を調製する方法については特に制限されず、例えば、従来より知られた、転動造粒法、押出し造粒法、コーティング造粒法等が用いられる。

本発明の粒状農薬製剤の製法として、好ましくは、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有し、30分以内には水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物と、放出制御を要しない少なくとも1種の農薬活性成分とを、界面活性剤、増量剤、その他必要に応じ用いられる補助成分とともに造粒処理に付す方法が挙げられる。

#### 【0028】

(非崩壊型農薬粒状物の製造)

例えば、転動造粒法では、次の工程(a)、(b)及び(c)による。

工程(a): 酸性農薬活性成分、カチオン界面活性剤、塩基性物質、及び結合剤や増量剤等の補助成分を転動造粒機に入れ、粉粒状原料を調製する。

工程(b): この粉粒状原料に少量の水或いは結合剤を溶解した水溶液を徐々に加えて目標の粒度や粒長をもつ粒状組成物を調製する。

工程(c):この粒状組成物を、必要に応じそれにフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける。

【0029】

例えば、押出し造粒法では、次の工程(d)、(e)及び(f)による。

工程(d):酸性農薬活性成分、カチオン界面活性剤、塩基性物質、及び結合剤や増量剤等の補助成分をエアミル粉碎或いはメカノケミカル粉碎し、粉末状原料を調製する。

工程(e):この粉末状原料を、二軸型ニーダーのようなニーダー、押出し造粒機等で少量の水を加え捏和し、これを目標の粒度や粒長をもつように目開き径を設定したスクリーンより押出し造粒して粒状組成物を調製する。

工程(f):この粒状組成物を、必要に応じそれにフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける。

【0030】

例えば、コーティング造粒法では、次の工程(g)、(h)及び(j)による。

工程(g):酸性農薬活性成分、塩基性物質、及び必要に応じ用いられるカチオン界面活性剤、増量剤等の補助成分をエアミル粉碎或いはメカノケミカル粉碎し、粉末状原料を調製する。

工程(h):この粉末状原料を、目標の粒度や粒長をもつ吸油性粒状物を円錐スクリー型混合機に入れ、溶剤で希釈したカチオン界面活性剤、必要に応じ用いられる結合剤等の補助成分を同時にスプレーしながら混合して得た吸油性粒状物にコーティングし、粒状組成物を調製する。

工程(j):この粒状組成物を、必要に応じ乾燥したのち、篩い分ける。

【0031】

(粒状農薬製剤の製造)

例えば、押出し造粒法では、次の工程(k)及び(m)による。

工程(k):先の製法により得た非崩壊型農薬粒状物、放出制御を要しない酸性農薬活性成分やその他農薬活性成分を、界面活性剤、結合剤、増量剤及び安定剤等の補助成分とともに二軸型ニーダーのようなニーダー、押出し造粒機等で少量の水を加え捏和し、非崩壊型農薬粒状物の粒度や粒長よりも大きな目開き径のスクリーンから押出し造粒して粒状組成物を調製する。

工程(m):この粒状組成物を、必要に応じそれにフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける。

【0032】

例えば、転動造粒法では、次の工程(n)、(p)及び(q)による。

工程(n):先の製法により得た非崩壊型農薬粒状物、放出制御を要しない酸性農薬活性成分やその他農薬活性成分を、界面活性剤、結合剤、増量剤及び安定剤等の補助成分とともに転動造粒機に入れ、粉粒状原料を調製する。

工程(p):この粉粒状原料に少量の水或いは結合剤を溶解した水溶液を徐々に加えて目標の粒度や粒長をもつ粒状組成物を調製する。

工程(q):この粒状組成物を、必要に応じそれにフィルム形成物質をコーティングし、乾燥したのち、篩い分ける。

【0033】

これらの製法において、乾燥処理は、流動層乾燥装置、真空乾燥装置等の適当な乾燥装置で行うのがよい。

【発明の効果】

【0034】

本発明の粒状農薬製剤は、簡便な方法で調製することができ、かつ配合される農薬活性成分毎に必要なとされる溶出制御ができ、それにより長期にわたり農薬活性成分の安定した薬効を発揮させるとともに、環境中への農薬活性成分を必要以上とすることなく、最適化することで、環境負荷を低減させ、農薬活性成分により引き起こされる薬害、例えば対象作物に対する薬害等を軽減又は防止し、かつ対象の病虫害や雑草に安定した薬効を奏する

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0035】

本発明の粒状農薬製剤においては、酸性農薬活性成分として  $pK_a$  2~7 のもの、中でも除草剤、例えばスルホニルウレア系化合物からなる除草剤、特に前記一般式 (I) で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩を、また、カチオン界面活性剤として水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものを用いるのが好ましい。

## 【0036】

以下、本発明を実施例および試験例にて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら制限されるものではない。

なお、各例において部は質量部を表わす。

実施例で用いた農薬活性成分はいずれも  $pK_a$  2~7 のものであり、塩基性物質はいずれも 1 質量% 水溶液、あるいは 1 質量% 水懸濁液で  $pH$  が 7.5 以上のものであり、非崩壊型農薬粒状物はいずれも 1 質量% 水懸濁液で  $pH$  が 5 以上のものである。

また、実施例 1~6 で用いたカチオン界面活性剤はいずれも水中でゲル化するものである。

さらに、各実施例で得られた粒状農薬製剤は、水に投入後、速やかに沈降し、投入後 30 分以内に崩壊し、30 分以内では水中で崩壊しない非崩壊型農薬粒状物及び農薬活性成分を土壌表面で分散させるものである。

## 【実施例 1】

## 【0037】

ベンスルフロンメチル ( $pK_a$  5.03) 2.55 部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 5 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 84.45 部、ポリビニルアルコール 2 部、 $\alpha$  化でんぷん 4 部を均一に混合し、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径 0.3 mm のスクリーンより押出し造粒し、造粒物を 70℃ で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 2.55 質量% 含有する、直径 0.2~0.4 mm、長さ 0.5~1.2 mm の農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、メフェナセット 85 部、ホワイトカーボン 15 部を均一に混合し、エアミルで微粉碎してメフェナセット含有粉末を調製した。このメフェナセット含有粉末 11.77 部、上記非崩壊型農薬粒状物 20 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム 2 部、酵素変性デキストリン 2 部、トリポリリン酸ナトリウム 2 部、ベントナイト 20 部、炭酸カルシウム 41.73 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.5 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、ベンスルフロンメチル 0.51 質量% 及びメフェナセット 10 質量% を含有する、直径 1.4~1.6 mm、長さ 3~9 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

## 【実施例 2】

## 【0038】

一般式 (I) で  $R^1$  がメトキシメチル基である化合物 (以下化合物 A と称する。  $pK_a$  5.75) 85 部、塩基性ホワイトカーボン 15 部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物 A 含有粉末を調製した。

円錐スクリー型混合機に、粒度 42~60 メッシュ (250~355  $\mu m$ ) の粒状ケイソウ土 76.11 部を投入し、混合しながら、別に予めジオレイルジメチルアンモニウムクロライド 10 部、プロピレングリコール 6 部、ポリプロピレングリコール (分子量: 1000) 2 部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後

直ちに上記化合物A含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70℃の棚段乾燥機でエージングして化合物Aを5.0質量%含有する、粒径0.25～0.36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エアミルで微粉碎したフェントラザミド3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム60部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径0.8mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物A0.5質量%及びフェントラザミド3質量%を含有する、直径0.7～0.9mm、長さ2～6mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【実施例3】

##### 【0039】

化合物A (pKa 5.75) 85部、塩基性ホワイトカーボン15部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物A含有粉末を調製した。

円錐スクリー型混合機に、粒度24～48メッシュ (300～710 $\mu$ m) の酸性白土79.11部を投入し、混合しながら、別に予めジオレイルジメチルアンモニウムクロライド10部、プロピレングリコール4部、ポリプロピレングリコール (分子量: 1000) 1部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後直ちに上記化合物A含有粉末5.89部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を70℃の棚段乾燥機でエージングして化合物Aを5.0質量%含有する、粒径0.3～0.71mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物10部、エアミルで微粉碎したペントキサゾン2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム2部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩0.5部、酵素変性デキストリン2部、トリポリリン酸ナトリウム2部、ベントナイト20部、炭酸カルシウム61部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温70℃で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物A0.5質量及びペントキサゾン2%を含有する、直径1.1～1.3mm、長さ3～8mmの粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で30分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【実施例4】

##### 【0040】

化合物A (pKa 5.75) 2部、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド3部、N-メチル-2-ピロリドン4部を加温溶解し、化合物A含有溶液を調製した。

この化合物A含有溶液を、円錐スクリー型混合機に入れた、粒度42～60メッシュ (250～355 $\mu$ m) のケイ砂類天然軽石基剤89部に混合しながら投入した。投入終了後、塩基性ホワイトカーボン2部をさらに投入し、均一に混合して粒状とし、化合物Aを2.0質量%含有する、粒径0.25～0.36mmの農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物25部、エアミルで微粉碎したカフェンストロール2部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、ポリオキシエチレンスチリルフェニ

ルエーテル硫酸アンモニウム 2 部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩 0.5 部、酵素変性デキストリン 2 部、トリポリリン酸ナトリウム 2 部、ベントナイト 20 部、炭酸カルシウム 46 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 50℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 8 mm の化合物 A 0.5 質量% 及びカフェンストロール 2 質量% を含有する粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【実施例 5】

##### 【0041】

一般式 (I) で  $R^1$  がエチル基である化合物 (以下化合物 B と称する。pKa 6.17) 85 部、塩基性ホワイトカーボン 15 部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物 B 含有粉末を調製した。

円錐スクリー型混合機に、粒度 42 ~ 60 メッシュ (250 ~ 355  $\mu$ m) の粒状ケイソウ土 76.11 部を投入し、混合しながら、別に予めジステアрилジメチルアンモニウムクロライド 10 部、プロピレングリコール 6 部、ポリプロピレングリコール (分子量: 1000) 2 部を混合溶解して調製したカチオン界面活性剤溶液を投入した。投入終了後直ちに上記化合物 A 含有粉末 5.89 部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を 70℃ の棚段乾燥機でエージングして化合物 B を 5.0 質量% 含有する、粒径 0.25 ~ 0.36 mm の農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物 10 部、エアミルで微粉碎したピリミノバックメチル 0.6 部、エアミルで微粉碎したベントキサゾン 1.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム 2 部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩 0.5 部、酵素変性デキストリン 2 部、トリポリリン酸ナトリウム 2 部、ベントナイト 20 部、炭酸カルシウム 60.9 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物 B 0.5 質量%、ピリミノバックメチル 0.6 質量% 及びベントキサゾン 1.5 質量% を含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 8 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【実施例 6】

##### 【0042】

トリシクラゾール (pKa 1.6) 12.5 部、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド 4 部、炭酸カルシウム 5 部、ポリビニルアルコール 2 部、 $\alpha$  化でんぶん 2 部及びクレ- 73.5 部を均一に混合し、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で固形分 50% を含有するアクリルエマルジョン 2 部と適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径 0.3 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、造粒物を 70℃ で静置乾燥して、トリシクラゾールを 12.5 質量% 含有する、直径 0.2 ~ 0.4 mm、長さ 0.5 ~ 1.2 mm の農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物 32 部、エアミルで微粉碎したイミダクロプリド 2 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリビニルアルコール 3 部、ベントナイト 20 部、クレ- 42.5 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出

し造粒機を用い目開き径 1.5 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、トリシクラゾール 4 質量% 及びイミダクロプリド 2 質量% を含有する、直径 1.4 ~ 1.6 mm、長さ 3 ~ 9 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【0043】

##### 比較例 1

ベンスルフロンメチル (pKa 5.03) 2.55 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 89.45 部、ポリビニルアルコール 2 部、 $\alpha$  化でんぷん 4 部を均一に混合し、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径 0.3 mm のスクリーンより押出し造粒し、造粒物を 70℃ で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 2.55 質量% 含有する、直径 0.2 ~ 0.4 mm、長さ 0.5 ~ 1.2 mm の農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、メフェナセツト 85 部、ホワイトカーボン 15 部を均一に混合し、エアミルで微粉碎してメフェナセツト含有粉末を調製した。このメフェナセツト含有粉末 11.77 部、上記非崩壊型農薬粒状物 20 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム 2 部、酵素変性デキストリン 2 部、トリポリリン酸ナトリウム 2 部、ベントナイト 20 部、炭酸カルシウム 41.73 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.5 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、ベンスルフロンメチル 0.51 質量% 及びメフェナセツト 10 質量% を含有する、直径 1.4 ~ 1.6 mm、長さ 3 ~ 9 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【0044】

##### 比較例 2

化合物 A (pKa 5.75) 0.56 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 91.94 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリビニルアルコール 2 部、 $\alpha$  化でんぷん 2 部を均一に混合し、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で、固形分 50% を含有するアクリルエマルジョン 2 部と適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径 0.8 mm のスクリーンより押出し造粒し、造粒物を 70℃ で静置乾燥して、化合物 A を 0.56 質量% 含有する、直径 0.7 ~ 0.9 mm、長さ 2 ~ 6 mm の農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物 90 部を円錐スクリー型混合機に入れ、混合しながらポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム 6 部を投入した。投入終了後、エアミルで微粉碎したフェントラザミド 3 部、ホワイトカーボン 1 部を順次投入し、均一に被覆混合して粒状とし、化合物 A を 0.5 質量%、フェントラザミドを 3 質量% 含有する、直径 0.7 ~ 1.0 mm、長さ 2 ~ 7 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤表面の一部のみが崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊しなかった。

#### 【0045】

##### 比較例 3

化合物 B (pKa 6.17) 85 部、塩基性ホワイトカーボン 15 部を均一に混合し、エアミルで微粉碎して化合物 B 含有粉末を調製した。

円錐スクリー型混合機に、粒度 42~60 メッシュ (250~355  $\mu$ m) の粒状ケイソウ土 76.11 部を投入し、混合しながら、別に予めプロピレングリコール 12 部、ポリプロピレングリコール (分子量: 1000) 6 部を投入した。投入終了後直ちに上記化合物 B 含有粉末 5.89 部を投入し、均一に混合して粒状とし、この粒状物を 70℃ の棚段乾燥機でエージングして粒径 0.25~0.36 mm の農薬粒状物を得た。この農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物 10 部、エアミルで微粉碎したピリミノバックメチル 0.6 部、エアミルで微粉碎したペントキサゾン 1.5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム 2 部、マレイン酸-スチレン-メタクリル酸共重合体ナトリウム塩 0.5 部、酵素変性デキストリン 2 部、トリポリリン酸ナトリウム 2 部、ペントナイト 20 部、炭酸カルシウム 60.9 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、化合物 B 0.5 質量%、ピリミノバックメチル 0.6 質量% 及び ペントキサゾン 1.5 質量% を含有する、直径 1.1~1.3 mm、長さ 3~8 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【0046】

##### 比較例 4

トリシクラゾール (pKa 1.6) 12.5 部、ポリビニルアルコール 2 部、 $\alpha$  化でんぷん 2 部 及び クレー 82.5 部を均一に混合し、衝撃式粉碎機で粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で、固形分 50% を含有するアクリルエマルション 2 部と適量の水を加えて混練したのち、ドーム型造粒機を用い目開き径 0.3 mm のスクリーンより押出し造粒し、造粒物を 70℃ で静置乾燥して、トリシクラゾールを 12.5 質量% 含有する、直径 0.2~0.4 mm、長さ 0.5~1.2 mm の農薬粒状物を得た。得られた農薬粒状物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

次に、この非崩壊型農薬粒状物 32 部、エアミルで微粉碎したイミダクロプリド 2 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、ポリビニルアルコール 3 部、ペントナイト 20 部、クレー 42.5 部を二軸型ニーダーで適量の水を加えて混練したのち、押出し造粒機を用い目開き径 1.5 mm のスクリーンより押出し造粒し、目標の大きさになるように整粒したのち、品温 70℃ で流動層乾燥機により乾燥し、篩い分けることにより、トリシクラゾール 4 質量% 及び イミダクロプリド 2 質量% を含有する、直径 1.4~1.6 mm、長さ 3~9 mm の粒状農薬製剤を得た。この粒状農薬製剤を水を入れたシャーレに投下し、観察した結果、投入後該製剤自体は速やかに水中に沈み、シャーレ底部で 30 分以内に該製剤自体が崩壊し、該製剤に含有されていた非崩壊型農薬粒状物は崩壊せずに分散した。

#### 【0047】

##### 試験例 1 (水中溶出試験)

直径 15 cm のガラスシャーレに 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 1~6、比較例 1~4 の粒状農薬製剤を 10 a あたり 1 kg 相当となるように施用処理した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析により水中の成分濃度を水中溶出率として求めた。その結果を表 1 に示す。

#### 【0048】



【表 1】

	農薬活性成分	1日	3日	7日	21日	35日
実施例1	ベンスルフロンメチル	53	67	81	90	87
	メフェナセット	21	42	72	86	90
実施例2	化合物A	15	27	55	67	76
	フェントラザミド	85	96	98	100	98
実施例3	化合物A	21	32	45	59	68
	ペントキサゾン	16	19	29	30	34
実施例4	化合物A	42	55	67	88	87
	カフェンストロール	43	73	93	96	100
実施例5	化合物B	12	19	38	70	89
	ピリミノバックメチル	84	86	90	91	93
	ペントキサゾン	24	30	42	41	48
実施例6	トリシクラゾール	47	52	60	79	85
	イミダクロプリド	93	100	100	98	100
比較例1	ベンスルフロンメチル	95	95	100	94	90
	メフェナセット	19	39	75	92	84
比較例2	化合物A	100	100	98	100	96
	フェントラザミド	49	65	82	100	96
比較例3	化合物B	100	98	97	100	97
	ピリミノバックメチル	70	85	96	98	100
	ペントキサゾン	6	11	19	21	25
比較例4	トリシクラゾール	97	100	100	100	96
	イミダクロプリド	100	100	100	100	96

## 【0049】

表1より、実施例1～5の粒状農薬製剤は、その農薬活性成分である除草剤のスルホニルウレア系化合物又はジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩について、その水中溶出率が、処理1日後から35日後までの試験において、比較例1～3に対して低く推移していることから、徐放化されており、殺菌剤である実施例6のトリシクラゾールにおいても比較例4に対して水中溶出率からみて徐放化されていることが分る。

また、実施例1、2、6の農薬製剤は、比較例1、2、4の農薬製剤に対し、酸性農薬活性成分については徐放化されているにもかかわらず、その他農薬活性成分については溶出制御機構の影響を受けず同等の水中溶出率を示すことが分る。

さらに、実施例5の農薬製剤は、比較例3の農薬製剤が水中で崩壊しないため、その他農薬活性成分の水中溶出率が低く推移するのに対し、その他農薬活性成分の水中溶出率をそれよりも高めうる事が分る。

## 【0050】

試験例2（生物効果試験：水稻）

100 cm<sup>2</sup>のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち、タイヌビエ、コナギ及びホタルイの各種子を0.5 cmの深さに播種する。さらに2葉期の水稻を移植深度2 cmで2本移植し、水深5 cmに湛水した。移植7日後に実施例1、2、5、比較例1～3で得られた粒状農薬製剤を、1 kg/10アールとなるように秤量し、プラスチックポットに均一に施用処理した。このプラスチックポットを温室内で育成し、処理28日後に以下の評価基準に従って除草効果及び薬害度を判定した。その結果を表2に示す。

除草効果（生育抑制率）及び薬害度の評価基準

5：90%以上

4：70%以上90%未満

3：50%以上70%未満

2：30%以上50%未満

1：10%以上30%未満

0：10%未満

【0051】

【表2】

	除草効果			薬害
	タイヌビエ	コナギ	ホタルイ	水稻
実施例1	5.0	4.5	5.0	0
実施例2	5.0	5.0	5.0	0.5
実施例5	5.0	4.5	5.0	0
比較例1	3.5	4.5	4.5	0.5
比較例2	3.5	4.5	4.5	1.5
比較例3	4.0	4.0	5.0	1.0

【0052】

表2より、実施例の粒状農薬製剤は、優れた除草効果を示し、水稻に対する薬害もほとんどないのに対し、比較例1～3では、水稻に対する薬害があったり、或いはタイヌビエに対し安定した薬効が得られないことが分る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡便な方法で調製することができ、配合される農薬活性成分に必要とされる最適な放出制御をするとともに、環境負荷を低減し、農薬活性成分により引き起こされる薬害を軽減し、安定した薬効を示す粒状農薬製剤を提供する。

【解決手段】 30分以内には水中で崩壊しない、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する非崩壊型農薬粒状物と、農薬活性成分とを含有し、粒径0.3～3mm又は短径0.6～3mm、長径2～10mmの粒度と水面に施用後速やかに水中に沈降し、かつ30分以内に水中で崩壊する性質とを有する粒状農薬製剤とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 6 5 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 1 6 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号

氏 名

クミアイ化学工業株式会社